Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Paulius Jankauskas

BARIO KALCIO CIRKONATO TITANATO DIELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Bakalauro studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos
studijų programa

Studentas	Paulius Jankauskas
Leista ginti	2021-05-24
Darbo vadovas	doc. Šarūnas Svirskas
Instituto direktorius	prof. Jonas Matukas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas 3

1. Literatūros apžvalga 4

1.1. Perovskitai, jų struktūrinės fazės ir bendrosios savybės 4

1.2. Feroelektriniai relaksoriai (relaksoriai) 6

1.3. Bario titanatas, jo savybės, panaudojimas 8

1.4. Bario titanato legiravimas įvairiomis medžiagomis: dielektrinių savybių pokyčių tendencijos 8

1.5. Bario kalcio titanato ir bario cirkonio titanato sistemos (BCZT), jų ypatybės 11

1.6. Pečini metodas medžiagų gamybai 13

1.7. Kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių aproksimacija relaksoriams, gautų parametrų aproksimacija Vogel-Fulcher dėsniu 14

2. Darbo metodika ir priemonės 17

3. Matavimų rezultatai ir jų aptarimas 19

3.1. BCT50Z50 ($Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$) dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės 19

3.2. BCT40Z60 ($Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$) bandinio dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės matavimų rezultatai 20

3.3. Abiejų koncentracijų bandinių kompleksinės dielektrinės skvarbos realių dalių temperatūrinių priklausomybių palyginimas keliuose dažniuose 21

3.4. BCT50Z50 ir BCT40Z60 kompleksinės dielektrinės skvarbos realių ir menamųjų dalių dažninių priklausomybių aproksimavimas. Dažninių charakteristikų relaksacijos trukmės aproksimacija 22

Išvados 27

Literatūra 28

Santrauka 30

Summary 31

Įvadas

Keramikos – tai kietos medžiagos, kurios įprastai pagaminamos veikiant aukštam slėgiui ir aukštoms temperatūroms. Jų būdingos savybės yra kietumas, trapumas, atsparumas karščiui ir ėsdinimui.

Elektronikoje keramikos – tai svarbiausios grandinių komponentų gamybos medžiagos, turinčios didelę įvairovę dielektrinių skvarbų priklausomybių, pagal kurias parenkamas ir specifinių keramikų taikymas. Jų šiuolaikinėje elektronikoje yra daugybė: pradedant puslaidininkiniais rezistoriais, kondensatoriais, baigiant įvariais jutikliais. Šios medžiagos yra neatskiriama dalis globalioje elektronikos industrijoje, nes be jų neegzistuotų kasdien naudojami išmanūs telefonai, kompiuteriai, medicininė įranga ir kiti įprasti mums įrenginiai.

Šiame darbe bus nagrinėjamos dviejų skirtingų koncentracijų bario kalcio titanato ir bario cirkonio titanato junginių dielektrinės savybės. Vienos koncentracijos medžiagos formulė $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ (**BCT40Z60)**, kitos $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ - (**BCT50Z50**). Palyginsime minėtųjų koncentracijų temperatūrines kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybes 16 mHz – 30 GHz dažnių srityje, taip pat dažnines priklausomybes, jų parametrus.

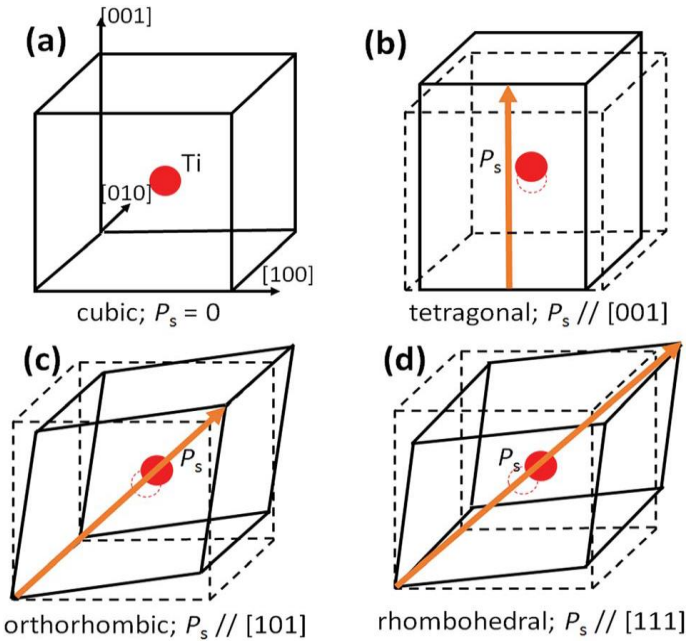
Visas bakalauro studijų baigiamasis darbas atliekamas pasitelkiant bandinių paruošimo ir matavimų reikmenis laboratorijose, kompiuterinę grafikų braižymo programinę įrangą. Pagrindinis darbo tikslas yra ištirti abiejų medžiagų dielektrines savybes, išsiaiškinti galiojančius dėsningumus, jų priežastis ir palyginti su kitomis medžiagomis.

1. Literatūros apžvalga

Norint tikslingai išnagrinėti ir palyginti turimų bario kalcio cirkonio titanato bandinių dielektrines savybes, būtina išnagrinėti informacinius šaltinius. Svarbiausia aptarti pagrindines panašių ar tokių pačių skirtingų koncentracijų medžiagų savybes. Taip pat svarbūs yra jų struktūriniai aspektai, pastebimi reiškiniai dielektrinės skvarbos priklausomybėse, pastarųjų palyginimai.

1.1. Perovskitai, jų struktūrinės fazės ir bendrosios savybės

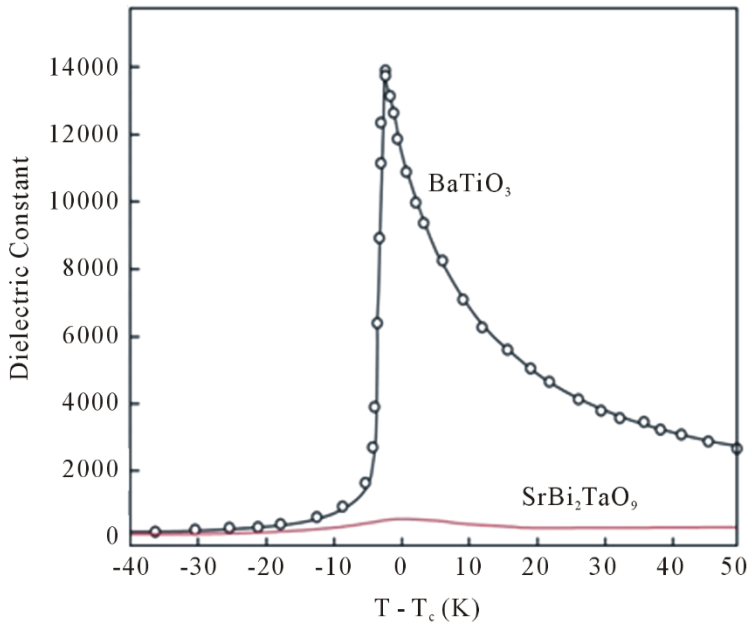
Bario titanatas ($BaTiO_3$) priklauso perovskitinių keramikų grupei. Šios medžiagos turi kristalinę struktūrą, būdingą kalcio titanatui ($CaTiO_3$), kuris yra vadinamas perovskitu. Jų struktūrinė formulė yra ABX_3, kurioje A ir B yra skirtingi katijonai, X yra anijonas [1,2]. Perovskitas laikomas stabiliu jei tenkinama sąlyga $0.89 \leq t \leq 1.06$ (kai anijono spindulys $r_0 = 0{,}14$ nm). Šioje formulėje t yra Goldšmito tolerancinis faktorius (**angl.** „Goldschmidt‘s tolerance factor“), kuris apibūdina kristalinių struktūrų stabilumą, iškraipymus [2]. Ideali kubinė perovskito struktūra gaunama esant kambario temperatūrai, kai t yra artimas 1 (**1 pav**., **(a)**), tačiau šioje temperatūroje galima tetragoninė, ortorombinė ar romboedrinė struktūros, jeigu t yra mažesnis už 1 [2].



1 pav. Kubinės **(a)**, tetragoninės **(b)**, ortorombinės **(c)**, romboedrinės **(d)** neorganinių oksidinių perovskitų struktūrinių fazių palyginimas, kuriame oranžinės rodyklės rodo savaiminės poliarizacijos kryptį [3].

Minėtųjų fazių palyginimas pateiktas **1 pav**. Kai bario titanato keramika yra vėsinama, įvyksta perėjimai iš kubinės **(a)** į tetragoninę **(b)**, ortorombinę **(c)**, romboedrinę **(c)** [3]. Kubinės simetrijos fazė šioje medžiagoje yra paraelektriniame būvyje, o visos kitos žemesnės simetrijos fazės pasižymi feroelektriniu būviu [3]. Temperatūra, kurioje įvyksta perėjimas iš paraelektrinio į feroelektrinį būvį vadinama Kiuri (**angl.** „Curie“) temperatūra, žymima T_C. Priklausomai nuo titano atomų pozicijų kinta ir dipolių išsidėstymas, lemiantis skirtingas jų poliarizacijos kryptis ne kubinėje fazėje [3].

Perovskitinių medžiagų struktūrinių fazių pokyčius įžvelgti galima temperatūrinėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse. Jos pasireiškia kaip priklausomybės šuolis į aukštesnes ar žemesnes vertes tolygiai keičiantis temperatūrai. **2 pav.** pateiktas $BaTiO_3$ dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės grafikas [5]. Jame matoma dielektrinė anomalija, kuri susijusi su virsmu iš kubinės į tetragoninę fazę [5]. Paveikslėlyje matomas vadinamas pirmos rūšies fazinis virsmas.



2 pav. Dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinė priklausomybė $BaTiO_3$ ir $SrBi_2TaO_9$ [5].

Perovskito struktūros skirtingų savybių medžiagų yra begalė, tad ir taikymo galimybės yra plačios. Vertėtų paminėti kelias svarbiausias ir išskirtiniausias savybes, kurios gali koegzistuoti jose. Feroelektra – viena iš savybių, kuri apibūdinama kaip pastovaus elektrinio dipolio medžiagoje buvimas, kurio kryptis gali būti pakeista išoriniu elektriniu lauku [1]. Neretai perovskitams būdinga aukšta santykinė dielektrinė skvarba (tūkstančių eilės $BaTiO_3$ keramikoje), gali būti stipri magnetovarža, kuri apibūdinama kaip elektrinės varžos kitimas, veikiant išoriniam magnetiniam laukui.

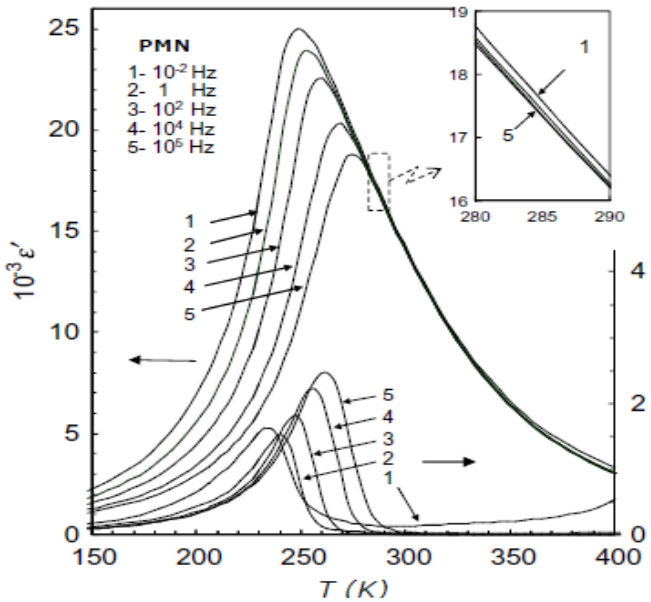
1.2. Feroelektriniai relaksoriai (relaksoriai)

Šiame darbe tiriamos medžiagos yra feroelektriniai relaksoriai, tad svarbu žinoti jų esmines savybes ir jas palyginti su įprastinių feroelektrikų, aptarti esminius terminus.

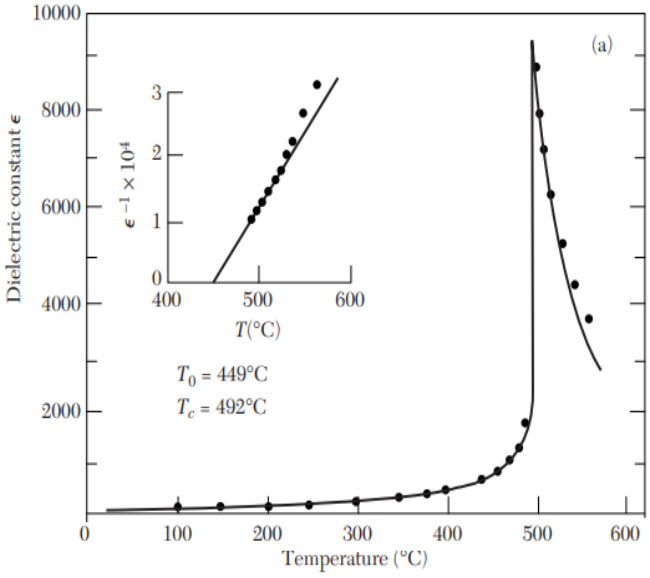
Relaksacija – tai nuoseklus sužadintosios sistemos artėjimas prie stabilios būsenos [7]. Iš to išplaukia dielektrinės relaksacijos apibrėžimas - trumpai paveikus sistemą elektriniu lauku ir jį atjungus sistema palaipsniui grįžta į pradinę nesužadintą būseną. Šis reiškinys aiškinamas jau minėtuoju elektrinio dipolio poliariškumo atsaku į prijungtą išorinį elektrinį lauką.

Relaksoriai yra atskira feroelektrikų grupė, kuri turi pagal tam tikrą tvarką netolygiai išdėstytus jonus kristalinėje gardelėje. Šioms medžiagoms būdingos neįprastos feroelektrikams dielektrinės savybės [7]. Relaksoriuose A atomai arba/ir B atomai yra pakeičiami kitais, pavyzdžiui $A^{'}$, $A^{''}$ ir $B^{'}$, $B^{''}$ [8]. Bendra tokių relaksorių formulė išreiškiama $A^{'}_{x}A^{''}_{1-x}\ B^{'}_{y}B^{''}_{1-y}X_3$. **3 pav.** pateiktos relaksoriaus švino magnio niobato ir įprastinio feroelektriko švino titanato (**4 pav.**) kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės priklausomybės.

3 pav. matyti, kad relaksoriaus realios dielektrinės skvarbos dalies $\varepsilon^{'}$ maksimumo temperatūra priklauso nuo dažnio. Kai medžiaga yra vėsinama, augant dažniui $\varepsilon^{'}$ vertė temperatūrose nuo 150 K iki 400 K mažėja, maksimumas pasislenka į aukštesnių temperatūrų pusę (būdingas Vogel-Fulcher dėsnis) ir susiaurėja. Tuo tarpu **4 pav**. įprastiniame feroelektrike nuo dažnio maksimumo temperatūra



3 pav. Relaksoriaus švino magnio niobato arba PMN dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės priklausomybės keliuose dažniuose [11].



4 pav. Įprastinio feroelektriko švino titanato dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinės priklausomybės keliuose dažniuose [12].

nepriklauso, plotis nekinta ir realios dalies dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė plačiame ruože atitinka Kiuri-Veiso dėsnį **(1)** (**angl.** „Curie-Weiss law“) [8]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T > T_C), \tag{1}$$

kur C yra medžiagos Kiuri-Veiso konstanta, T – esama temperatūra Kelvinais, T_0 – medžiagos Kiuri temperatūra Kelvinais, ε - dielektrinė skvarba [9].

Tuo tarpu relaksoriuje – augant dažniui vis labiau nukrypsta nuo jo. Relaksorių ε' temperatūrinės priklausomybės aproksimuojamos modifikuota Kiuri-Veiso funkcija. Kaip pavyzdį galima pateikti PMN medžiagas, kurios kreivė temperatūrose aplink maksimumą atitinka minėtąjį dėsnį [8] (**2**):

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{\left(T - T_{\varepsilon_m}\right)^{\gamma}}{C_1}, \tag{2}$$

kur C_1 ir γ yra konstantos ir $1 < \gamma < 2$, ε_m – maksimali dielektrinė skvarba, T_{ε_m} – maksimalios dielektrinės skvarbos temperatūra [9].

Norint tikslingiau išnagrinėti tyrimo rezultatus, toliau reikia aptarti reiškinius, kurie vyksta kintant temperatūrai relaksoriuose.

Aukštose temperatūrose relaksoriai yra paraelektrinėje būsenoje (faze šiame darbe vadinami jau minėtieji gardelės struktūriniai išsidėstymai), kuriame jų kristalinė struktūra yra kubinė. Kuomet šios medžiagos yra vėsinamos, pereinama į ergodinę relaksoriaus būseną, kurioje relaksoriuje susidaro polinės nano sritys (**sutrump.** „PNR“, **angl.** „polar nanoregions“) [7], kurios įprastai apibūdinamos kaip baigtinio dydžio statiniai arba dinaminiai regionai kristalinėje gardelėje, kurių spontaniškas poliarizuotumas nelygus nuliui [11]. Perėjimas iš paraelektrinio į ergodinį būvį skirtingose relaksoriaus gardelėse vyksta ne vienu metu, tad dielektrinės skvarbos maksimumas tampa nestaigus, išplatėja temperatūrų intervale. Taip yra dėl nuolatos pagal tam tikrą tvarką priklausomai nuo temperatūros kintančių jau minėtųjų A', A'' ir B', B'' atomų išdėstymų medžiagoje vienas kito atžvilgiu [11].

Toliau vėsinant, pereinama į neergodinį būvį. Jeigu ergodiniame būvyje išdėstymo parametrai nuolatos kinta, tai neergodiniame nekinta. Taip yra todėl, kad nano sritys jame užšąla ir sustoja jų persiorientavimas, tad dipolių išdėstymas tampa pastovus [7]. Temperatūrinėje priklausomybėje dielektrinės skvarbos maksimumas ir dielektrinė relaksacija stebimi tik ergodinėje būsenoje [8].

1.3. Bario titanatas, jo savybės, panaudojimas

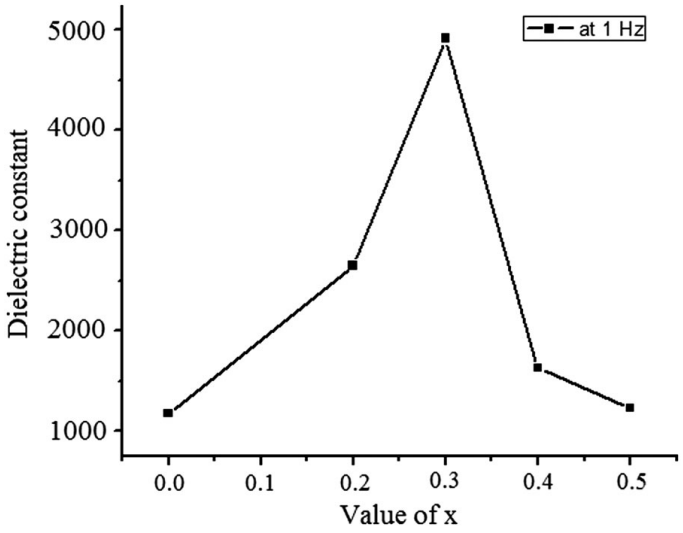
Bario titanatui ($BaTiO_3$) be jau minėtųjų feroelektrinių savybių (įskaitant tūkstančių eilės dielektrinės skvarbos vertes), būdingas fotorefrakcinis reiškinys. Juo yra vadinamas medžiagos atsakas į šviesą, dėl kurio pasikeičia jos lūžio rodiklis [14]. Taip pat pasireiškia pjezoelektrinis reiškinys. Jis apibūdinamas kaip paviršinio elektros krūvio susikaupimas dėl išorinio mechaninio poveikio (deformavimo) [15]. Dar būdingas piroelektrinis reiškinys – minėtojo krūvio atsiradimas, dėl temperatūros pokyčių. Šios medžiagos Kiuri temperatūra lygi maždaug 116 ^oC.

Tai vienas iš dažniausiai sutinkamų dielektrikų, kuris pagrinde naudojamas daugiasluoksnių keraminių kondensatorių (**angl.** „multilayer ceramic capacitors (MLCCs)“), teigiamą temperatūrinį koeficientą turinčių termistorių (**angl.** „positive temperature coefficiet, PTC“) gamyboje. Jo pjezoelektrinės savybės leidžia panaudojimą pjezoelektriniams jutikliams ir keitikliams, pavyzdžiui mikrofonams.

1.4. Bario titanato legiravimas įvairiomis medžiagomis: dielektrinių savybių pokyčių tendencijos

Norint pakoreguoti dielektrines savybes ir pritaikyti bario titanatą specifiniams taikymams, atliekamas legiravimas kitomis medžiagomis. Žemiau pateikiama keletas pavyzdžių su aptartais požymių pokyčiais, priklausomais nuo koncentracijų.

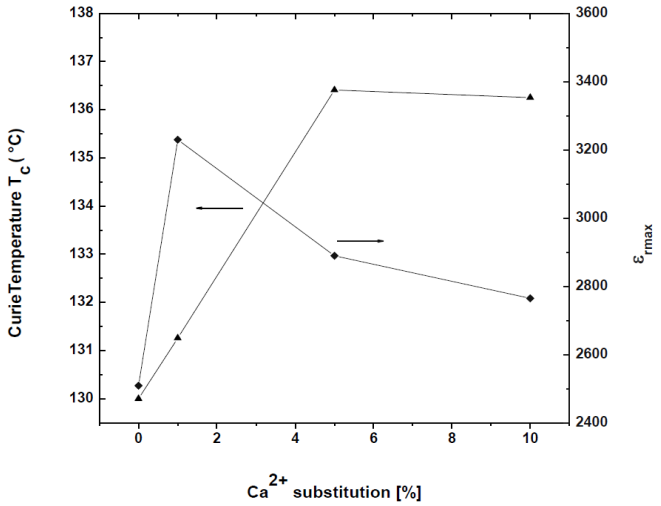
Bario titanatas legiruotas stronciu ($Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$) pasižymi aukšta dielektrine konstanta, priklausančia nuo kristalinės mikrostruktūros, kurią lemia skirtingos stroncio koncentracijos [16]. Tiriant kelių koncentracijų (x = 0,2 – 0,5) bandinius buvo pastebėta keletas tendencijų. Tetragonalumo rodiklis c/a (čia a – gardelės ilgis, c – gardelės aukštis) pastebėtas didžiausias $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ mėginiui, kitiems mėginiams jis buvo atitinkamai mažesnis, kartu mažesnė ir dielektrinė skvarba (**5 pav.**). Tai leido padaryti išvadą, kad esant aukštesniam tetragonalumo rodikliui, bario stroncio titanatas turės aukštesnę dielektrinę skvarbą [16]. Didinant dažnį nuo 1 Hz iki 1 MHz pastebėtas dielektrinės konstantos mažėjimas. Didinant stroncio koncentraciją mažėja Kiuri temperatūra atitinkamai 323, 313 K $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ ir $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (bario titanatui T_C = 393 K) bandiniams [16].



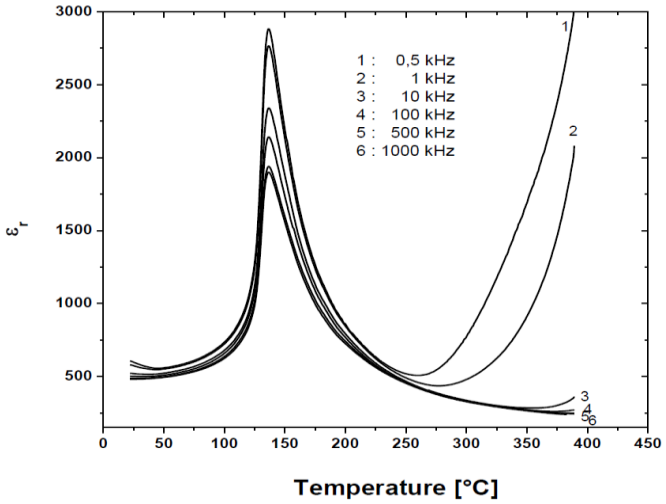
5 pav. Dielektrinės konstantos maksimumo priklausomybė nuo *x* vertės $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ bandiniams [16].

Atliekant bario titanato legiruoto kalciu ($Ba_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ (BCTx)) temperatūrinių dielektrinės skvarbos priklausomybių analizę koncentracijoms $0 \leq x \leq 0{,}1$ pastebėta, kad BCT0,01 ir BCT0,05 maksimalios dielektrinės konstantos ir Kiuri temperatūros lyginant su bario titanatu didesnės [17]. Tarpe tarp minėtųjų bandinių yra kritinė kalcio koncentracija, kurioje abu dydžiai pasiekia didžiausias vertes (**6 pav.**) [17].

Dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros poslinkių BCT0,1 bandinyje didinant dažnį nepastebėta, dispersija nedidelė, dielektrinės skvarbos vertė mažėja (**7 pav.**) [17].



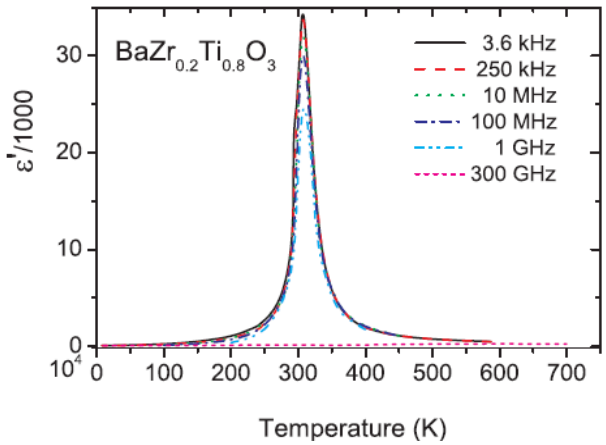
6 pav. Kiuri temperatūros ir dielektrinės skvarbos maksimumo priklausomybės nuo *x* vertės $Ba_{(1-x)}Ca_xTiO_3$ bandiniams [17].



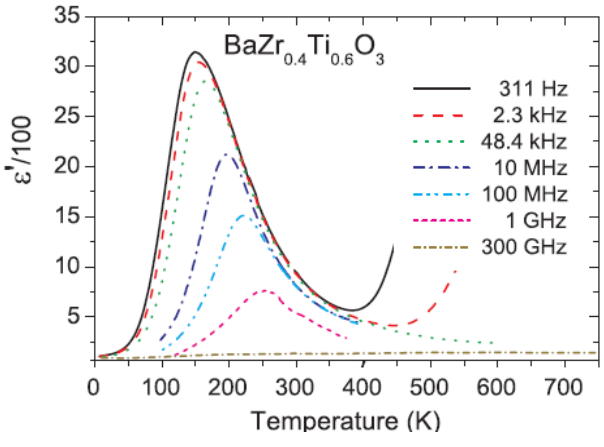
7 pav. Temperatūrinė dielektrinės konstantos priklausomybė BCT0,1 bandiniui keliems dažniams [17].

Palyginus bario titanato legiruoto cirkoniu ($BaZr_xTi_{(1-x)}O_3$ (BZTx)) dviejų koncentracijų dielektrinės skvarbos realios dalies vertes $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ ir $BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ bandiniams, pastebėta, kad ji sumažėja padidinus cirkonio koncentraciją. Atitinkamai BZT0,2 (**8 pav.**) ε'_{max} vertė 10^4, o tuo tarpu BZT0,4 (**9 pav.**) yra 10^3 eilės [18]. Taip pat, lyginant abi priklausomybes matoma, kad BZT0,2 turi labai staigų maksimumą nepriklausomą nuo dažnio, palyginus su BZT0,4, kuriame didelė dielektrinė dispersija. Didesnės cirkonio koncentracijos bandinyje didinant dažnį ε'_{max} mažėja, jo temperatūra slenkasi į aukštesnių verčių pusę [18].

Iš aptartų priklausomybių buvo įžvelgta, kad cirkonio įterpimas į bario titanatą yra naudingas tuo, kad kol jo koncentracijos vertė *x* neviršyja maždaug 0,25, medžiaga elgiasi kaip feroelektrikas,



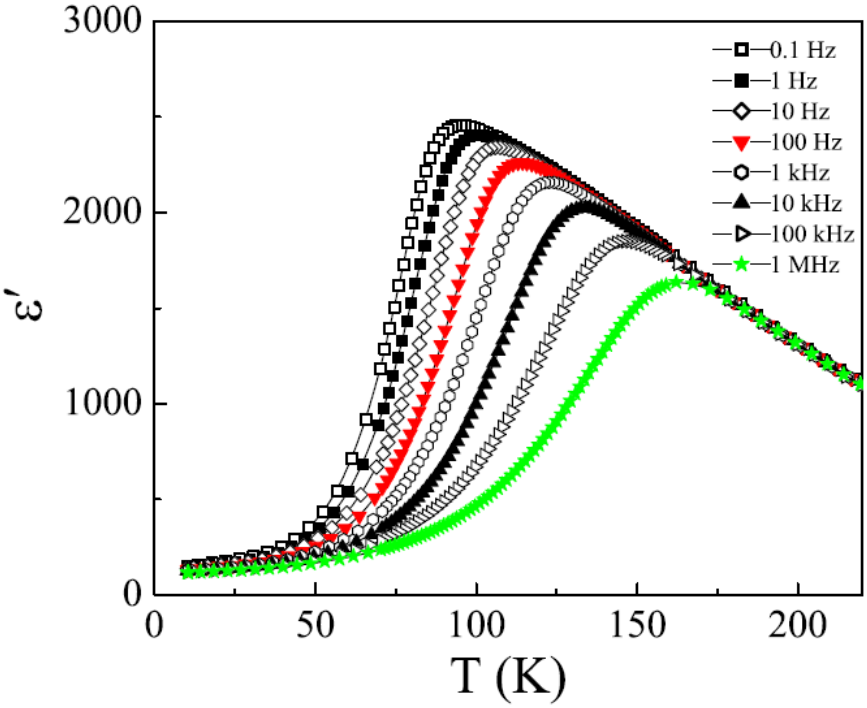
8 pav. Temperatūrinė dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybė keliems dažniams BZT0,2 bandiniui [18].



9 pav. Temperatūrinė dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybė keliems dažniams BZT0,4 bandiniui [18].

aukštesnėms vertėms iki 0,75 – kaip relaksorius, kuriam būdinga dielektrinė dispersija ir Vogel-Fulcher dėsnis [18].

Dar viena svarbi koncentracija $BaZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (BZT50), kurios realios dalies dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė pateikta **10 pav.** [19].

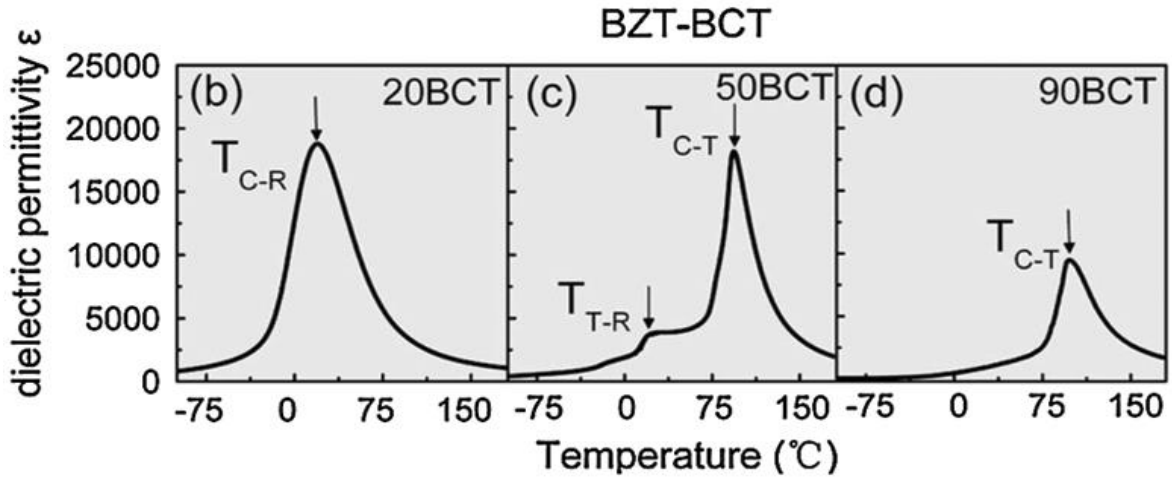


10 pav. Temperatūrinė dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybė keliems dažniams BZT50 bandiniui [19].

Iš jos matyti, kad lyginant su BZT0,4 (BZT40) bandiniu, realios dalies dielektrinės skvarbos sumažėja, dielektrinė anomalija ir maksimumų temperatūros tuose pačiuose dažniuose pasislenka į žemesnių temperatūrų pusę. Šiam bandiniui iš Vogel-Fulcher aproksimacijų rasta užšalimo temperatūra (Vogel-Fulcher temperatūra) lygi 9,5 ± 1,2 K, aktyvacijos energija 0,192 eV [19].

1.5. Bario kalcio titanato ir bario cirkonio titanato sistemos (BCZT), jų ypatybės

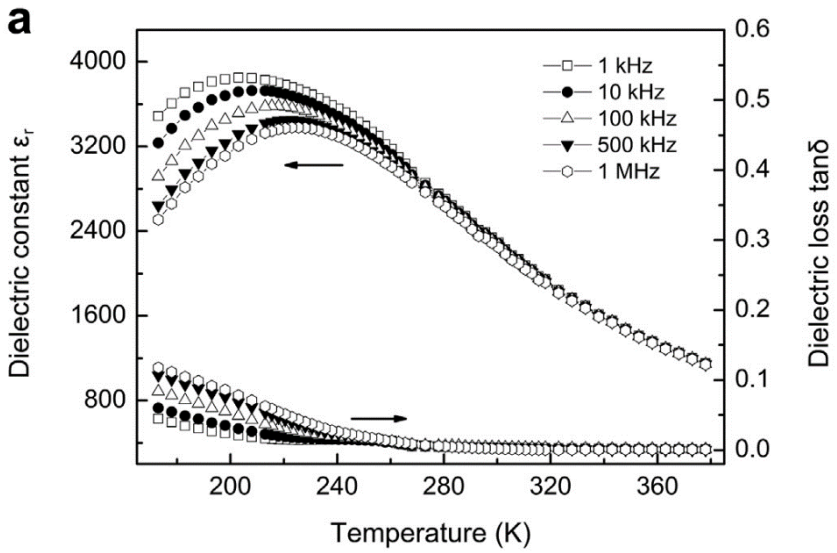
Šiame tyrime aktuali tiriama perovskitinė keramika yra bario kalcio cirkonio titanatai, tad juos reikia aptarti plačiau. Jų bendra formulė yra $Ba_{(1-x)}Ca_xZr_yTi_{(1-y)}O_3$. Kaip ir anksčiau aptarti bario titanatas ir jo pagrindu pagaminti junginiai, šios medžiagos pasižymi aukštu pjezoelektriniu koeficientu ir aukšta dielektrine skvarba, kuri smarkiai priklauso nuo dažnio, cirkonio ir šiek tiek nuo kalcio kiekių bandiniuose [20].



11 pav. Temperatūrinės dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybės bandiniams BZT-20BCT, BZT-50BCT ir BZT-90BCT viename dažnyje [21].

Toliau aptariami keleto koncentracijų skirtingų sistemų bandinių pavyzdžiai. Viena iš jų yra $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-x $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (sutrumpintai BZT-xBCT). Vienas bandinys yra BZT-50BCT. Šis ypatingas tuo, kad jame vyksta du faziniai virsmai, kurių ypač didelė dielektrinė skvarba, atitinkamai vieno viršyja 17500, o antrojo - 3060 [21]. Lyginant su kitais $BaTiO_3$ pagrindu padarytais pjezoelektrikais, tai aukštos vertės, palyginamos su švino turinčiais junginiais [21]. Lyginant skirtingų molinių dalių minėtosios sistemos 20BCT, 50BCT, 90BCT bandinių temperatūrines dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybes (**11 pav.**) pastebėta, kad pirmojo dielektrinės skvarbos maksimumas yra didžiausias, fazinio virsmo temperatūra mažiausia, antrojo ir trečiojo bandinių ε'_{max} mažesni, tačiau jo maksimumo temperatūros vertės didesnės už pirmojo, bet tarpusavyje sutampančios [21].

Kito bandinio $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Zr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ temperatūrinėse ε' priklausomybėse matyti, kad perėjimas iš ergodinio būvio į neergodinį pasireiškia kaip relaksoriui (išsiplėtęs temperatūrų srityje) (**12 pav.**). Taip pat didėjant dažniui maksimalios dielektrinės skvarbos temperatūra pasislenka aukštyn nuo 208 K, kai f =1 kHz iki 226 K, kai f = 1 MHz [22].



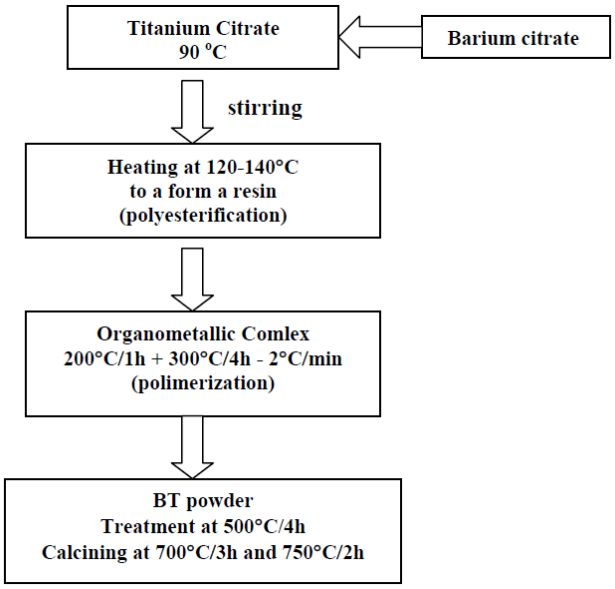
12 pav. Temperatūrinės dielektrinės skvarbos realios dalies ir dielektrinių nuostolių priklausomybės bandiniui $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Zr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ keliuose dažniuose [22].

1.6. Pečini metodas medžiagų gamybai

Pečini metodas (**angl.** „Pechini method“) – tai perovskitinių keramikų gamybos būdas, kuriuo gaunamos aukšto grynumo dielektrinės medžiagos. Šis metodas ir jo modifikacijos taikomos švino, šarminių žemių metalų titanatų, cirkonatų, niobatų ir jų kombinacijų skirtingomis proporcijomis gamybai panaudojant dervinius tarpinius produktus [23].

Pagrindiniai principai Pečini metodui yra kietųjų medžiagų termocheminės reakcijos, jų maišymas, pastarosios reakcijos produktų kaitinimas, skirtas pašalinti priemaišas, nestabilius junginius, galiausiai galutinio miltelinio produkto sukepinimas neišlydant ir supresavimas. Kaip pavyzdys toliau pateikiama $BaTiO_3$ gamybos schema (**13 pav.**) ir aptariama viso proceso eiga.

Schemoje paminėtas bario citratas pagamintas bario acetatą sumaišius su citrinų rūgštimi. Šis mišinys vėliau pakaitintas iki 90 ^oC ir kai tapo permatomas, pridėtas etilenglikolis [24]. Tuo tarpu titano citratas pagamintas ištirpinant titano tetraisopropoksidą etilenglikolyje [24]. Mišinys



13 pav. Bario titanato ($BaTiO_3$) gamybos proceso eiga panaudojant Pečini metodą [24].

pakaitintas virš 60 °C nuolatos maišant 10 minučių, tuomet pridėta citrinų rūgštis ir gautas bario titano citratas pakaitintas iki 90 °C [24].

Vėliau gauti citratai sumaišomi iki kol tampa permatomi. Tuomet temperatūra keliama iki 120-140 °C siekiant pašalinti išlikusius tirpiklius [24]. Vėliau kaitinimas atliekamas dar kelis kartus siekant pašalinti nepageidaujamus anglies, organinių medžiagų likučius [24]. Gauti dideli kristalai susmulkinti naudojant smulkintuvą, tuomet galutinai išdžiovinti ir gauti $BaTiO_3$ milteliai [24].

Aptartas konkretus gamybos pavyzdys sudaro bendrą įspūdį, kaip yra įgyvendinamas Pečini metodas, taip pat jame išryškėja jo paprastumas, kurio dėka tai yra vienas iš plačiausiai naudojamų dielektrinių keramikų gaminimo būdų.

1.7. Kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių aproksimacija relaksoriams, gautų parametrų aproksimacija Vogel-Fulcher dėsniu

Norint patikrinti, ar tiriamai medžiagai būdingi tam tikri dėsningumai ir padaryti atitinkamas išvadas, atliekamos dažninių priklausomybių aproksimacijos iš kurių gaunami medžiagai būdingi parametrai ir jų temperatūrinės priklausomybės.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybėms aproksimuoti yra daug empirinių relaksacinių modelių, tačiau ne visi įskaičiuoja visus relaksoriams būdingus faktorius, tokius kaip

dielektrinio spektro asimetriškumas, jo plotis. Minėtuosius veiksnius įskaičiuoja Havriliak-Negami lygtis **[25]**:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha})^{\gamma}}, \quad \textbf{(3)}$$

kur ε_{∞} yra dielektrinė skvarba aukščiausiuose dažniuose, $\Delta\varepsilon$ – skirtumas tarp žemo dažnio ir aukščiausio dažnio dielektrinių skvarbų, ω – kampinis dažnis, τ – Havriliak-Negami relaksacijos trukmė, γ – parametras, nusakantis spektro asimetriją, α – parametras, nusakantis relaksacijos plotį.

Parametras γ gali būti lygus vertėms $0 < \gamma \leq 1$. Kai jis yra lygus 1 – asimetrijos nėra. Kuo šis parametras mažesnis, tuo didesnė spektro asimetrija.

Iš aproksimavimo Havriliak-Negami lygtimi gauname Havriliak-Negami relaksacijos trukmių priklausomybes, kurios konvertuojamos į vidutinių relaksacijos trukmių [25]:

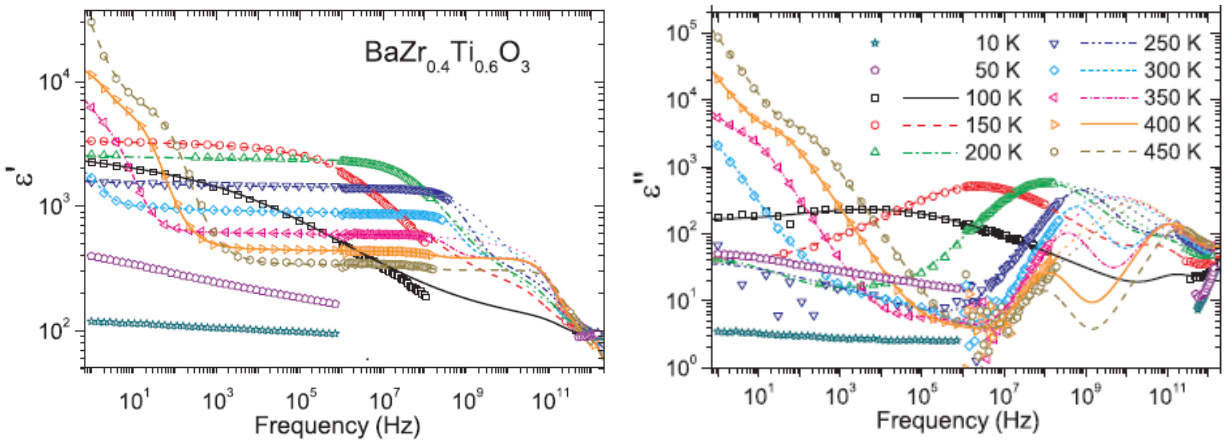
$$< \ln\tau >= \tau_{HN} + \frac{\Psi(\gamma) + Eu}{1 - \alpha}, \quad \textbf{(4)}$$

kur τ – vidutinė relaksacijos trukmė, $\Psi(\gamma)$ – digamma funkcija parametrui γ, Eu – Eulerio konstanta.

Gautos Havriliak-Negami ir vidutinės relaksacijos trukmės aproksimuojamos Vogel-Fulcher dėsniu **[26]**:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k(T - T_{vf})}}, \quad \textbf{(5)}$$

kur τ – vidutinė relaksacijos trukmė, k – Bolcmano konstanta, E_A – aktyvacijos energija, T – temperatūra, T_{vf} – Vogel-Fulcher temperatūra, τ_0 – relaksacijos trukmė begalinėje temperatūroje.



14 pav. Dažninės dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalies priklausomybės BZT0,4 (BZT40) bandiniui temperatūrose nuo 10 iki 450 K [18].

Atlikus Vogel-Fulcher aproksimaciją, gautą aktyvacijos energiją, Vogel-Fulcher temperatūrą, relaksacijos trukmę begalinėje temperatūroje skirtingoms medžiagoms galime lengvai palyginti su kitų medžiagų minėtaisiais parametrais.

Kaip pavyzdį eksperimentinių duomenų palyginimui su teoriniais, galima pateikti BZT0,4 dažninės kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės (**14 pav.**) parametrus. Šiai medžiagai gauta aktyvacijos energija lygi E_A = 0,167 eV, Vogel-Fulcher temperatūros realiai ir menamai dalims atitinkamai 45,6 ir 98,1 K **[18]**. Spektras aproksimuotas Cole-Cole aproksimacija, kuri neįskaito asimetriškumo, tad Havriliak-Negami lygties γ parametras jai lygus 1.

2. Darbo metodika ir priemonės

Tiriamos medžiagos pagamintos naudojant I.VI skyrelyje aptartą Pečini metodą. Iš jų tablečių vieliniu pjūklu išpjaunami bandiniai tokie, kad tilptų į bandinio celes, vėliau yra šlifuojami, poliruojami, plaunami acetone. Tuomet sidabro pasta užtepami elektrodai ir krosnyje, palaipsniui keliant temperatūrą iki 500 ^{o}C užkepami. Prieš atliekant matavimus, optiniu mikroskopu turinčiu skaitmeninę kamerą ir slankmačiu išmatuojami bandinių elektrodų plotai ir storis tarp jų. Toks bandinių paruošimas taikytas matavimams dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz, nuo 1 MHz iki 3 GHz.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos matavimai atliekami keturiais būdais keturiuose dažnių ir temperatūrų intervaluose. Vienas būdas panaudojant HP4824A LCR matuoklį, kuriuo gaunami duomenys nuo 20 Hz iki 1 MHz dažnių. Šiuo būdu atliekant matavimus bandinys įdedamas tarp dviejų metalinių kontaktų, matuojama talpa, nuostolių kampo tangentas (tan δ) iš kurių panaudojant plokščiojo kondensatoriaus modelį gaunama kompleksinė dielektrinė skvarba. Dielektrinės skvarbos temperatūrinėms priklausomybėms gauti bandinys vėsintas nuo 293 K temperatūros iki 6 K.

Kitas būdas yra panaudojant Solartron ModulabXM MTS dažninio atsako analizatorių. Šia sistema atlikti matavimai dažnių srityje nuo 16 mHz iki 1 MHz bandinį vėsinant nuo 200 K iki 6 K. Prieš atliekant šį tyrimą, bandiniai išpjaunami, nupoliruojami, nuplaunami acetonu ir ant jų yra užtepama sidabro pasta.

Duomenims dažniuose nuo 1 MHz iki 3 GHz gauti buvo naudojamas vektorinis grandinių analizatorius Agilent 8714ET. Juo bandinys analizuojamas bendraašėje linijoje ir yra patalpintas jos gale. Šiuo įrenginiu matavimai buvo atlikti atspindžio rėžime matuojant kompleksinį atspindžio koeficientą. Siekiant gauti tikslesnius rezultatus, naudotas daugiamodžio kondensatoriaus (**angl.** „multimode capacitor“) modelis, kuris įskaičiuoja aukštesnės eilės modas sklindančias bandiniu [27]. Šiuo būdu temperatūrinėms priklausomybėms gauti bandinys kaitintas iki maždaug 400 K, po to atliktas vėsinimas iki apytiksliai 120 K.

Mikrobangų dielektrinės skvarbos duomenims gauti naudotas būdas, kuriame į stačiakampį bangolaidį yra patalpinamas išpjautas pailgas stačiakampio gretasienio formos bandinys. Skaliariniai atspindžio ir perdavimo koeficientai matuoti Elmika skaliariniu grandinių analizatoriumi R2400. Vėliau pasinaudojant programine įranga, iš atspindžio ir perdavimo koeficientų spektrų artėjimo būdu paskaičiuota dielektrinė skvarba. Matavimai atlikti nuo kažkur 500 K iki 130 K temperatūros vėsinant.

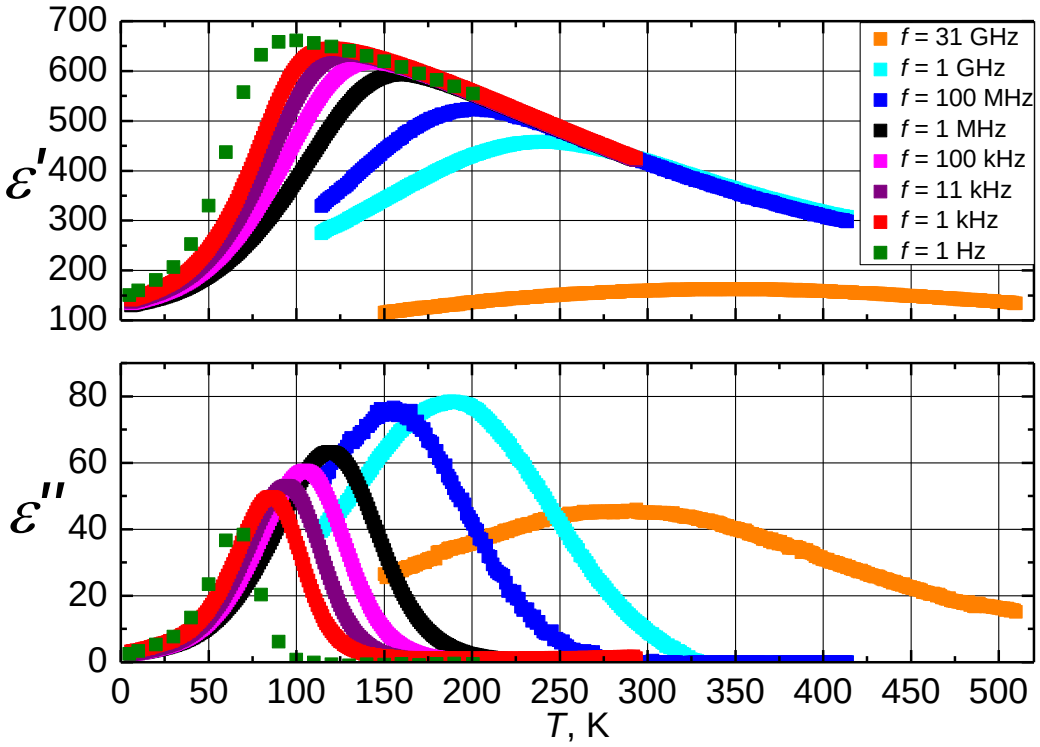
Matavimuose su Solartron ModulabXM MTS temperatūrai matuoti naudotas Lakeshore 331 temperatūros matuoklis, o visais kitais atvejais naudotas Keithley Integra 2700 multimetras, prie

kurio prijungta T-tipo termopora arba 100 omų platininė varža ir matavimai buvo atlikti temperatūras žeminant nuo aukščiausios iki žemiausios.

Atlikus matavimus, gauti duomenys perkeliami į grafinės analizės programą „Origin“, kurios pagalba yra atliekamas skirtingų koncentracijų bandinių temperatūrinių, dažninių priklausomybių analizavimas ir palyginimas.

3. Matavimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. BCT50Z50 ($Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$) dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės



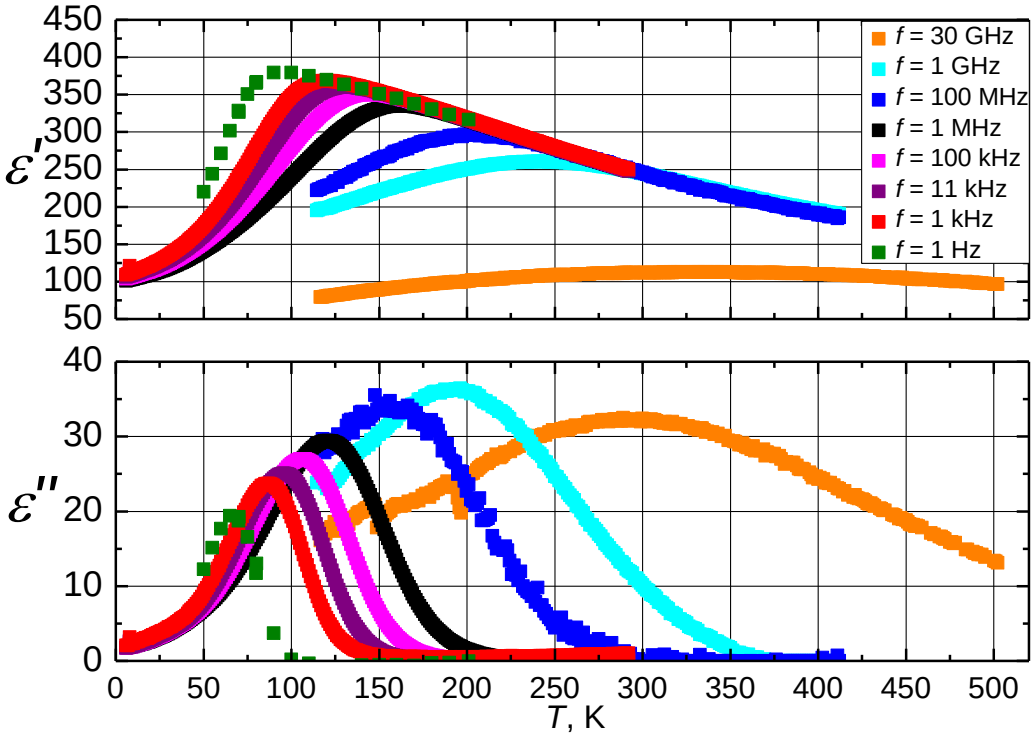
15 pav. Bandinio BCT50Z50 kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės keliems dažniams, kuomet bandiniai yra vėsinami.

Iš sudaryto kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies ε' grafiko keliems dažniams (**15 pav.**) matome, kad priklausomybė dauguma požymių yra panaši į teorijoje aptarto feroelektrinio relaksoriaus švino magnio niobato (**3 pav.**). Kaip ir minėtajai medžiagai, taip ir šiai būdinga tai, kad augant dažniui ε'_{max} vertė mažėja, $T_{\varepsilon'_{max}}$ pasislenka į aukštesnių temperatūrų pusę. Taip pat matyti, kad didėjant dažniui maksimumas ne tik mažėja, bet ir tampa ne toks staigus, t.y. dielektrinės skvarbos pikas darosi vis platesnis (**angl.** „diffuse peak“). Vertės lyginant su feroelektriko švino titanato priklausomybe (**4 pav.**) irgi aukštos, tačiau mažesnės - šimtų eilės.

Įvardinkime medžiagų, kuriomis aptariamos koncentracijos junginys legiruotas, daromą įtaką gautajai dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybei remdamiesi aptarta teorija.

Minėta, jog junginiams turintiems aukštesnes nei $Zr_{0,25}$ cirkonio koncentracijas, pasireiškia didelė dielektrinė dispersija, didinant dažnį maksimali dielektrinė skvarba mažėja ir jos temperatūra pasislenka aukštyn (priešingai nei BCT0,1). Pastarieji požymiai pasireiškia ir BCT50Z50 bandinyje. Jame dielektrinė anomalija yra platesnėje temperatūrų srityje nei BZT0,4 ($BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$) bandiniui (**9 pav.)**. Kadangi BCT50Z50 junginys turi didesnę cirkonio dalį, tai kaip ir aptarta teoriniame įvade jo maksimali dielektrinė skvarba bus mažesnė. Šiuo atveju pastebimas maždaug 5 kartų skirtumas lyginant su BZT0,4, o lyginant su aptartu BCT0,1 bandiniu – 4 kartų. Dielektrinės anomalijos išplitimas temperatūrų intervale atitinka BZT50 bandinį, aptartą teorijoje, kurio cirkonio – titano santykis identiškas. Lyginant su juo, gautos realios dalies dielektrinės skvarbos yra mažesnės apie 4 kartus.

3.2. BCT40Z60 ($Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$) bandinio dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės matavimų rezultatai



16 pav. Bandinio BCT40Z60 kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės keliems dažniams, kuomet bandiniai yra vėsinami.

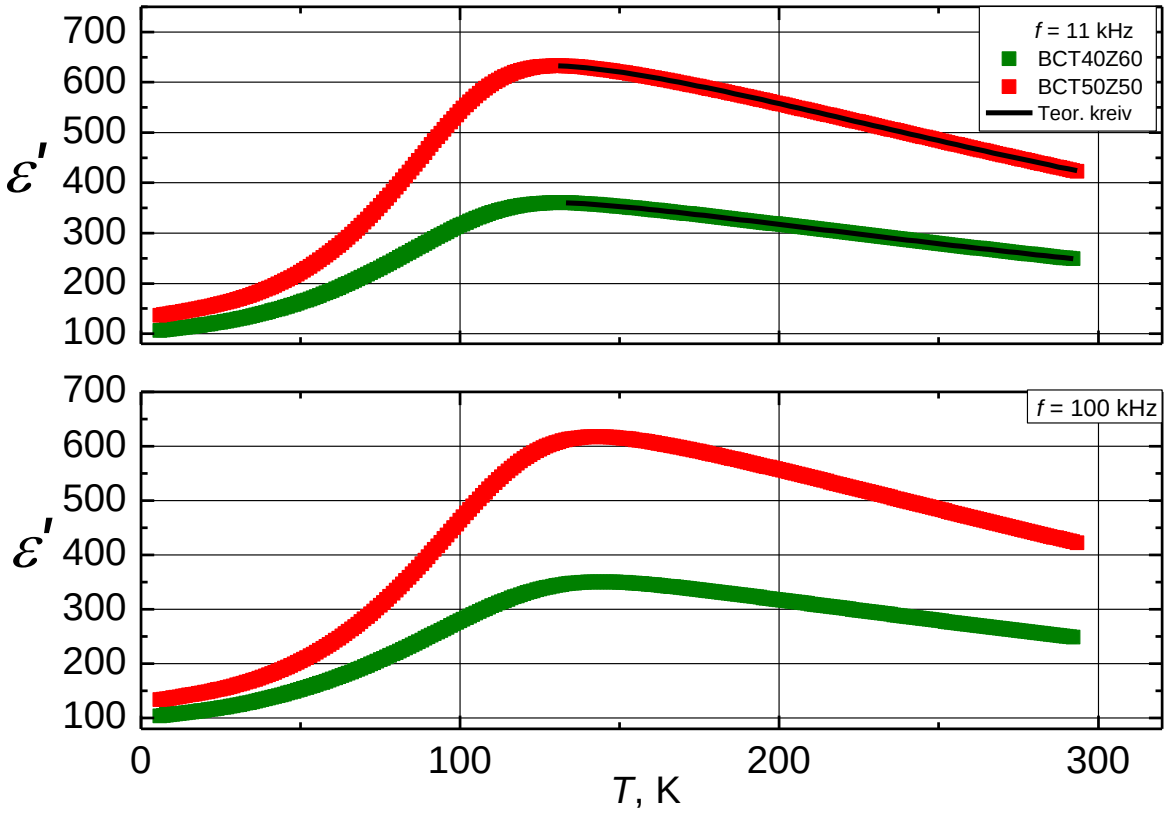
Dielektrinės skvarbos ε' temperatūrinės priklausomybės grafikas keliems dažniams vėsinant BCT40Z60 bandiniui (**16 pav.**) leidžia padaryti išvadą, kad priklausomybė vėlgi, kaip ir BCT50Z50 bandiniui minėtais požymiais, yra panaši į teorijoje aprašyto feroelektrinio relaksoriaus švino magnio

niobato (**3 pav.**). Šiuo atveju dielektrinės skvarbos anomalija apima dar platesnę temperatūrų sritį, dielektrinė skvarba mažesnė, nes aukštesnė cirkonio molinė dalis.

3.3. Abiejų koncentracijų bandinių kompleksinės dielektrinės skvarbos realių dalių temperatūrinių priklausomybių palyginimas keliuose dažniuose

Žemiau **17 pav.** pateikiami BCT50Z50 ir BCT40Z60 priklausomybių palyginimai 11 kHz, 100 kHz dažniuose, kur juodos kreivės – aproksimacija (**2**) formule. Taip pat pateikiama dielektrinės skvarbos maksimumų ir jų temperatūrų palyginimo skirtinguose dažniuose lentelė (**1 lentelė**).

Iš palyginimo joje nesunku pastebėti, kad skirtumas tarp abiejų koncentracijų maksimalių dielektrinių skvarbų didėjant dažniams išlieka pastovus (svyravimai tarp didžiausio ir mažiausio skirtumo neviršyja 6 %). BCT50Z50 bandiniui dielektrinė skvarba yra didesnė vidutiniškai $\Delta\varepsilon'_{max}$ = 266.



17 pav. BCT50Z50 ir BCT40Z60 mėginių dielektrinių skvarbų realių dalių temperatūrinių priklausomybių palyginimai 11 kHz (viršuje), 100 kHz (apačioje), juodos kreivės – aproksimacijos formule **(2)**.

Kas dažnių dekadą abiem bandiniams $T_{\varepsilon'_{\max}}$ sutampa ir kinta kartu (didėja). Padidinus dažnį eile, abiem bandiniams temperatūra padidėja vis didesne verte. Taip pat elgiasi ir dielektrinės skvarbos maksimumai, tačiau pastarųjų vertės skiriasi.

Žemuose dažniuose abiejų bandinių temperatūrinėms priklausomybėms, kai $1 < \gamma < 2$, tinka aproksimacija modifikuota Kiuri-Veiso formule relaksoriams **(2)** (**17 pav.**, juodos kreivės 11 kHz grafike).

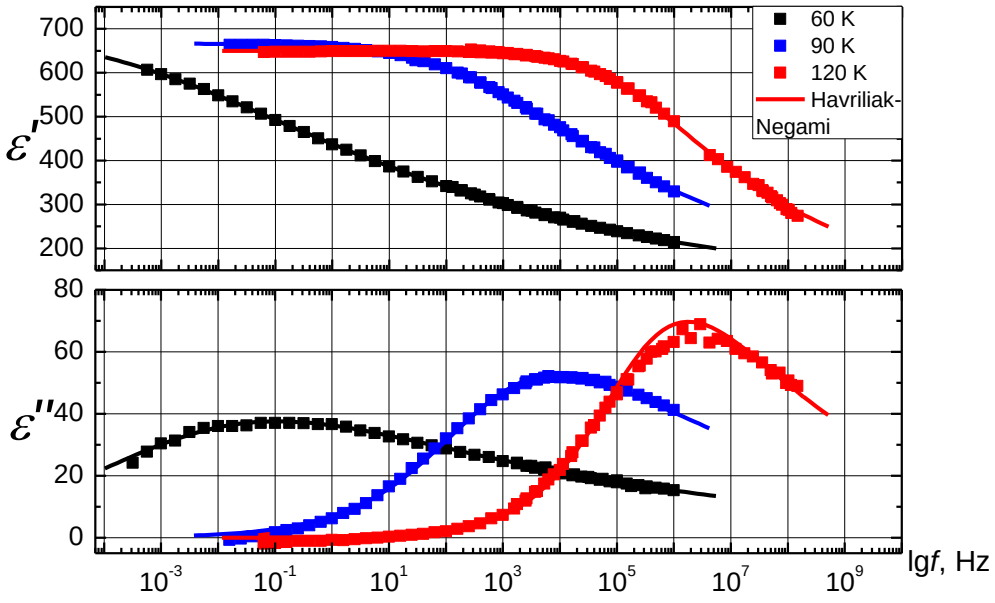
1 lentelė. Dielektrinės skvarbos maksimumų ir jų temperatūrų palyginimo lentelė.

11 kHz		100 kHz		1 MHz	
BCT50Z50	BCT40Z60	BCT50Z50	BCT40Z60	BCT50Z50	BCT40Z60
$T_{\varepsilon'_{max}}$	$T_{\varepsilon'_{max}}$	$T_{\varepsilon'_{max}}$	$T_{\varepsilon'_{max}}$	$T_{\varepsilon'_{max}}$	$T_{\varepsilon'_{max}}$
130	131	143	144	160	162
ε'_{max}	ε'_{max}	ε'_{max}	ε'_{max}	ε'_{max}	ε'_{max}
633	361	617	350	593	335

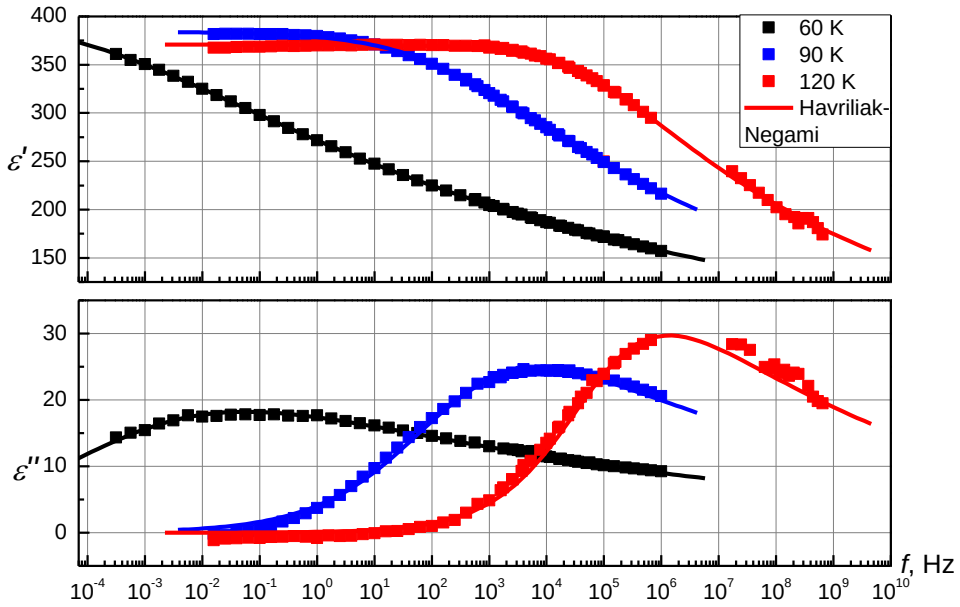
3.4. BCT50Z50 ir BCT40Z60 kompleksinės dielektrinės skvarbos realių ir menamųjų dalių dažninių priklausomybių aproksimavimas. Dažninių charakteristikų relaksacijos trukmės aproksimacija

18 pav. pateiktos dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės keliose temperatūrose BCT50Z50 bandiniui. Matyti, kad esant vis mažesnei temperatūrai, dielektrinė dispersija išplinta platesnėje dažnių srityje, relaksacija pasistumia į žemesnius dažnius. Linijinės kreivės **18 pav.** – aproksimacijos Havriliak-Negami lygtimi (**3**), kurių pagalba gauta, jog pastarosios lygties γ koeficientas vidutiniškai lygus 0,27, jo kitimo tendencijų neįžvelgta. Tad dažninėms priklausomybėms būdingas nekintantis asimetriškumas.

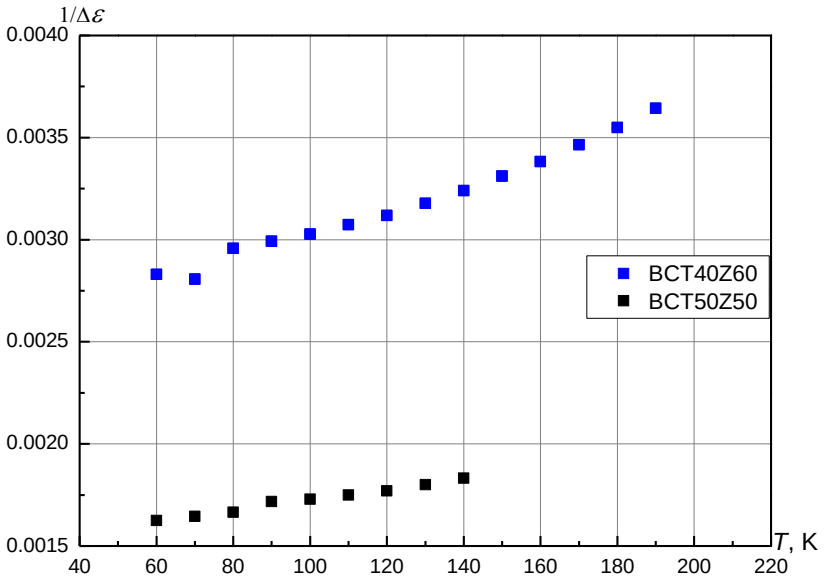
Toliau pereikime prie BCT40Z60 bandinio dažninių dielektrinės skvarbos priklausomybių (**19 pav.**). Lyginant su BCT50Z50 dažnių srityje, bandinio BCT40Z60 dispersija išplinta dar platesniame dažnių intervale. Iš Havriliak-Negami aproksimacijų gauta, kad vidutiniškai γ koeficientas lygus 0,18. Tai parodo, kad dažninės priklausomybės asimetriškumas šiai koncentracijai yra didesnis (γ parametras mažesnis maždaug 33 %). Maksimalūs α koeficientai gauti apytiksliai lygūs 0,7.



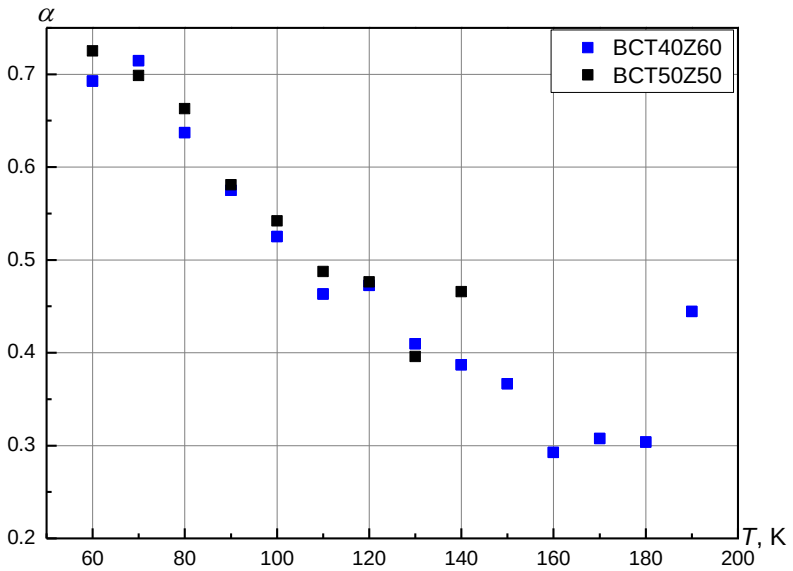
18 pav. BCT50Z50 kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių palyginimai 60 K, 90 K ir 120 K temperatūrose. Raudonos kreivės – aproksimacijos formule **(3)**.



19 pav. BCT40Z60 kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių palyginimai 60 K, 90 K ir 120 K temperatūrose. Raudonos kreivės – aproksimacijos formule **(3)**.



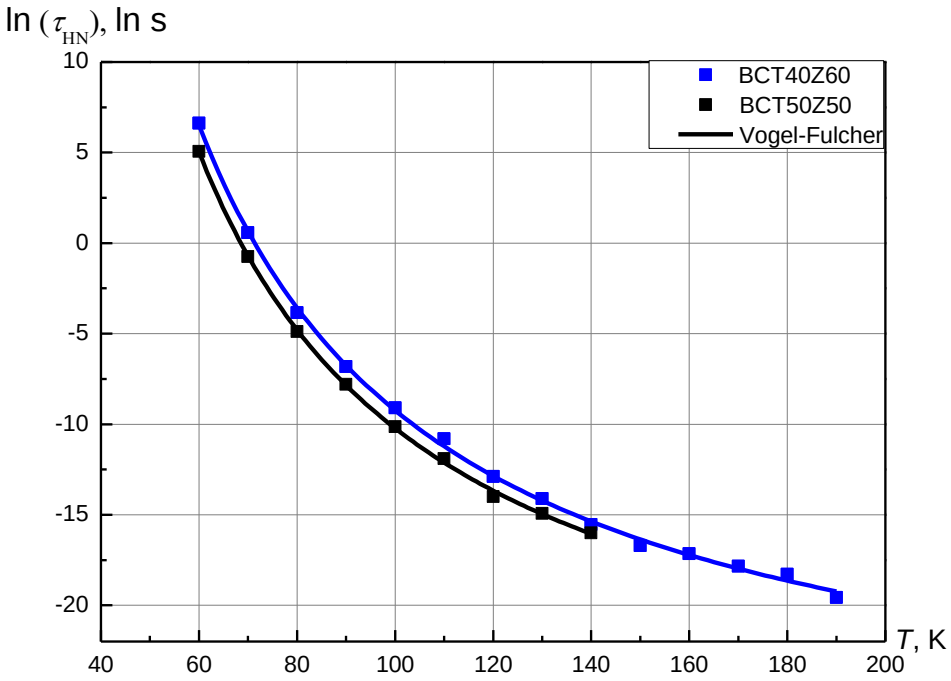
20 pav. BCT50Z50 ir BCT40Z60 atvirkštinio dielektrinės skvarbos pokyčio temperatūrinės priklausomybės.



21 pav. BCT50Z50 ir BCT40Z60 relaksacijos pločio parametro temperatūrinės priklausomybės.

Havriliak-Negami aproksimacijų parametrų $\Delta\varepsilon$ ir α temperatūrinės priklausomybės abiem bandiniams pateiktos atitinkamai **20 pav.** ir **21 pav.** Iš jų matyti, kad dydžių temperatūrinių priklausomybių pobūdis yra tiesinis ir jų vertės kylant temperatūrai linkę mažėti.

Havriliak-Negami relaksacijos trukmės priklausomybės nuo temperatūros grafikas pateiktas **22 pav.** Jos aproksimacijos atliktos remiantis Vogel-Fulcher dėsniu (**4**). Teorinės kreivės atitinka eksperimentinio tyrimo metu gautus duomenis, tad galima teigti, jog pastarasis dėsnis galioja.

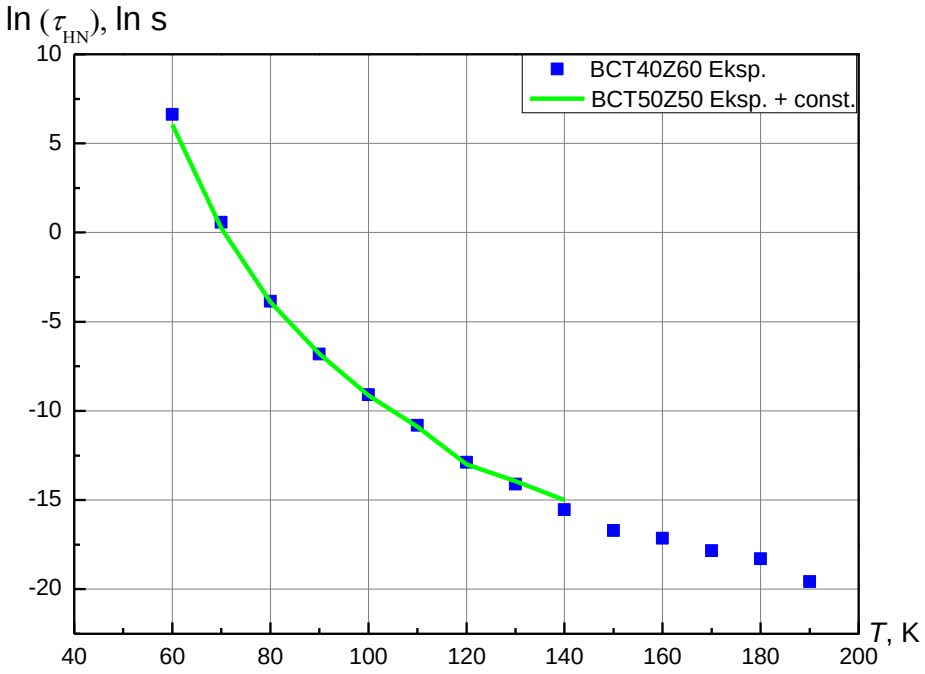


22 pav. BCT50Z50 ir BCT40Z60 Havriliak-Negami relaksacijos trukmės temperatūrinės priklausomybės. Linijinės kreivės – aproksimacijos Vogel-Fulcher dėsniu **(4)**.

2 lentelė. Vogel-Fulcher aproksimacijų parametrai.

Parametras / Bandinys	E_A, eV	T_{VF}, K	τ_0, s
BCT50Z50	0,14 ± 0,01	10,6 ± 2,4	(2,3 ± 1,6) x 10^{-13}
BCT40Z60	0,16±0,01	8,9 ± 1,5	(1,8 ± 0,6) x 10^{-13}

Iš **22 pav.** aproksimacijų (linijinių kreivių) gauti parametrai pateikiami lentelėje **(2 lentelė)**. Įvertinus paklaidas, galima teigti, kad tiek BCT50Z50, tiek BCT40Z60 bandinių aktyvacijos energijos, tiek Vogel-Fulcher temperatūros, tiek aukštos temperatūros relaksacijos trukmės sutampa. Lyginant BCT50Z50 bandinį su teorijoje aptartu BZT50 ($BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$), Vogel-Fulcher temperatūros paklaidų ribose sutampa. Lygiai taip pat ir BCT40Z60 bandiniui, tik jo dielektrinė skvarba gauta mažesnė, dėl didesnės cirkonio molinės koncentracijos. Lyginant abu bandinius su BZT40, abiejų jų E_A sutampa.



23 pav. Havriliak-Negami relaksacijos trukmės temperatūrinės priklausomybės. Mėlyni taškai – eksperimentiniai BCT40Z60 duomenys. Žalia kreivė – BCT50Z50 eksperimentiniai duomenys su pridėta konstanta $\Delta \ln \tau_{HN} = 1$.

Kadangi Vogel-Fulcher aproksimacijų parametrai abiem tirtiems bandiniams paklaidų ribose sutampa ir tarp jų skirtumas išlieka maždaug pastovus, galime daryti prielaidą, kad **22 pav.** gautos priklausomybės skiriasi tik per konstantą, kuri maždaug gauta lygi $\Delta \ln \tau_{HN} = 1$. Ją pridėjus prie BCT50Z50 eksperimentinių verčių, BCT40Z60 vertės sutampa **23 pav.**

Išvados

Ištyrus BCT50Z50 ir BCT40Z60 medžiagas buvo nustatyta:

1. Jos elgiasi kaip feroelektriniai relaksoriai (pavyzdžiui švino magnio niobatas), kuriems galima aproksimacija modifikuota Kiuri-Veiso formule **(2)**.
2. Kadangi bandinys BCT40Z60 turi didesnę cirkonio koncentraciją, jame dielektrinė dispersija platesnė temperatūrų srityje, dielektrinės skvarbos vertės yra mažesnės, dielektrinė anomalija šiek tiek pasislenka link žemesnių temperatūrų.
3. Kaip tipiniams relaksoriams, dažninėms dielektrinės skvarbos priklausomybėms būdinga asimetrija, tad jie atitinka Havriliak-Negami aproksimacijas su skirtingais α ir γ parametrais.
4. Abiejų bandinių Havriliak-Negami relaksacijos trukmių aproksimacijos atitinka Vogel-Fulcher dėsnį ir jos skiriasi tik per konstantą.
5. Palyginus tirtas medžiagas su teorijoje aptartomis, nustatyta, kad kalcio įterpimas į bario cirkonio titanatą nedaro įtakos relaksacijos mechanizmams. Kalcis sumažina dielektrinį stiprį.

Literatūra

[1] A. Von Hippel, Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate, Rev. Mod. Phys. **22**, 221 - 237 (1950).

[2] Eman Abdul Rahman Assirey, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, Saudi Pharmaceutical Journal **27** (6), 817-829 (2019).

[3] Zhen Fan, Kuan Sun and John Wang, Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites, Journal of Materials Chemistry A **3** (37), 18809 - 18828 (2015).

[4] Connor G. Bischak, Craig L. Hetherington, Hao Wu, Shaul Aloni, D. Frank Ogletree, David T. Limmer and Naomi S. Ginsberg, Origin of reversible photoinduced phase separation in hybrid perovskites, Nano Lett. **17** (2), 1028–1033 (2017).

[5] Masanori Fukunaga, Masaki Takesada and Akira Onodera, Ferroelectricity in layered perovskites as a model of ultra-thin films, World Journal of Condensed Matter Physics **6** (3), 224-243 (2016).

[6] K. Hirota, Phase transitions in relaxor ferroelectricity, Ferroelectrics **354** (1), 136-144 (2007).

[7] Alexei. A. Bokov and Zuo-Guang Ye, Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics, Journal of Advanced Dielectrics **2** (2), 1241010 (2012).

[8] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli & G. M. Rotaru, Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics, Advances in Physics **60** (2), 229-327 (2011).

[9] Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo and A. S. Bhalla, Ferroelectric-relaxor behavior of $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ ceramics, Journal of Applied Physics **92**, 2655 (2002).

[10] M. Eremenko, V. Krayzman, A. Bosak, H. Y. Playford, K. W. Chapman, J. C. Woicik, B. Ravel & I. Levin, Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric, Nature Communications **10**, 2728 (2019).

[11] U. Kaatze, Techniques for measuring the microwave dielectric properties of materials, Metrologia **47** (2), S91 (2010).

[12] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8-th edition (Wiley, 2004).

[13] Shepard Roberts, Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate, Physical Review **71** (12), 890 (1947).

[14] J. Frejlich, Photorefractive materials: fundamental concepts, holographic recording and materials characterization (Wiley, 2006).

[15] Douglas A. Skoog, F. James Holler and Stanley R. Crouch, Principles of instrumental analysis, 6 th – edition (Thomson Brooks/Cole, 2007).

[16] Anuradha Kumari, Barnali Dasgupta Ghosh, Effect of strontium doping on structural and dielectric behaviour of barium titanate nanoceramics, Advances in Applied Ceramics **117** (7), 427-435 (2018).

[17] Lhoussain Kadira, Abdelilah Elmesbahi and Salaheddine Sayouri, Dielectric study of calcium doped barium titanate $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics, Academic Journals **11** (6), 71-79 (2016).

[18] D. Nuzhnyy, J. Petzelt, M. Savinov, T. Ostapchuk, V. Bovtun, M. Kempa, J. Hlinka, V. Buscaglia, M. T. Buscaglia and P. Nanni, Broadband dielectric response of $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics: from incipient via relaxor and diffuse up to classical ferroelectric behavior, Phys. Rev. B **86**, 014106 (2012).

[19] C. Filipič, Z. Kutnjak, R. Pirc, G. Canu, and J. Petzelt, $BaZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$: lead-free relaxor ferroelectric or dipolar glass, Phys. Rev. B **93**, 224105 (2016).

[20] Mudassar Maraj, Wenwang Wei, Biaolin Peng and Wenhong Sun, Dielectric and energy storage properties of $Ba_{(1-x)}Ca_xZr_xTi_{(1-x)}O_3$ (BCZT): a review, Materials Journal **12** (21), 3641 (2019).

[21] Wenfeng Liu and Xiaobing Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, Phys. Rev. Lett. **103** (25), 257602 (2009).

[22] Di Zhan, Qing Xu, Duan-Ping Huang, Han-Xing Liu, Wen Chen, Feng Zhang, Dielectric nonlinearity and electric breakdown behaviors of $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Zr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ ceramics for energy storage utilizations, Journal of Alloys and Compounds **682**, 594-600 (2016).

[23] M. P. Pechini, Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor, Patent No. 3330697 (1967).

[24] Mirjana M. Vijatovic, Miloš R. Vasic, Jelena D. Bobic, Ljiljana M. Živkovic, Biljana D. Stojanovic, Effect of powder synthesis method on BaTiO3 ceramics, Processing and Application of Ceramics **2** (1), 27-31 (2008).

[25] R. Zorn, Logarithmic moments of relaxation time distributions, Chem. Phys. **116** (8), 3204 (2002).

[26] M. Kinka, D. Gabrielaitis, M. Albino, M. Josse, E. Palaimiene, R. Grigalaitis, M. Maglione and J. Banys, Investigation of dielectric relaxation processes in $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ceramics, Ferroelectrics **485** (1), 101-109 (2015).

[27] Š. Svirskas, D. Jablonskas, S. Rudys, S. Lapinskas, R. Grigalaitis, J. Banys, Broad-band measurements of dielectric permittivity in coaxial line using partially filled circular waveguide, Review of Scientific Instruments **91** (3), 035106 (2020).

Paulius Jankauskas

BARIO KALCIO CIRKONATO TITANATO DIELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Santrauka

Šiame darbe ištirtos $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BCT50Z50) ir $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ (BCT40Z60) medžiagų dielektrinės savybės 16 mHz – 30 GHz dažniuose ir temperatūrų intervale nuo 6 K iki 500 K.

Gauta, kad medžiagos pasižymi relaksoriams būdingomis dielektrinėmis savybėmis. Atlikta Havriliak-Negami dažninių priklausomybių aproksimacija, iš kurios gautos Havriliak-Negami relaksacijos trukmės. Jų temperatūrinių priklausomybių pagalba įsitikinta, kad tirtoms medžiagoms galioja Vogel-Fulcher dėsnis. Gautos aktyvacijos energijos, Vogel-Fulcher temperatūros paklaidų ribose sutapo ir atitinkamai lygios maždaug 0,15 eV ir 10 K.

Išsiaiškinta, kad kalcio jonai nedaro įtakos dielektrinės relaksacijos mechanizmui, tiktai sumažina dielektrinės relaksacijos indėlį į dielektrinę skvarbą.

Paulius Jankauskas

DIELECTRIC PROPERTIES OF BARIUM CALCIUM ZIRCONATE TITANATE CERAMICS

Summary

In this research, the dielectric properties of $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BCT50Z50) and $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ (BCT40Z60) were investigated in the frequency range 16 mHz – 30 GHz at temperatures from 6 K to 500 K.

It has been found that these materials exhibit properties which are specific to relaxors. Fits to the Havriliak-Negami function in the frequency response of dielectric constant were made. Temperature dependence of Havriliak-Negami relaxation time can be fitted by Vogel-Fulcher law. The activation energy for the investigated materials is 0,15 eV and Vogel-Fulcher temperature is 10 K.

The research has revealed, that calcium ions do not affect the mechanism of dielectric relaxation, however they reduce dielectric constant by weakening the dielectric strength of relaxation.